

УДК 543.423

О РАСШИРЕНИИ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА И СУЩЕСТВУЮЩИХ ОГРАНИЧЕНИЯХ

А.Н.Путьмаков
ООО «ВМК-Оптоэлектроника»
630090, Новосибирск, а/я 376
putmakov@vmk.ru

Последние достижения в создании полупроводниковых приемников оптического излучения и микроэлектронике позволяют расширить возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа, приближая его к универсальному методу определения состава вещества. Однако существуют ограничения субъективного характера, препятствующие массовому использованию этих возможностей. Приводятся соображения по этой проблеме инженера-разработчика, занимающегося модернизацией спектрального оборудования на предприятиях России и странах ближнего зарубежья.

Путьмаков Анатолий Николаевич - инженер-разработчик аппаратуры автоматизации физического эксперимента, стаж работы – 35 лет. Область научных интересов: в течение последних 15 лет - создание аппаратуры для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Автор 20 научных работ.

Атомно-эмиссионный спектральный (АЭС) анализ в настоящее время занимает ведущее положение в аналитических лабораториях из-за таких его достоинств, как экспрессность, многоэлементность, низкие пределы обнаружения аналитов при сравнительной простоте определения состава вещества. В последнее десятилетие возможности метода значительно расширились благодаря успехам в микроэлектронике и компьютерной технике и, особенно, с применением многоэлементных полупроводниковых приемников излучения [1]. Получение достоверной информации о составе анализируемого вещества зависит от многих составляющих методики анализа, таких как: пробоотбор и пробоподготовка; атомизация пробы и получение спектра, интенсивность спектральных линий в котором пропорциональна количеству атомов аналита в пробе; преобразование спектра в электрические сигналы, их измерение и передача в компьютер; получение количественного результата анализа с учетом особенностей подготовки пробы к анализу и её атомизации.

Спектральные методы анализа постоянно развиваются, и на каждом этапе анализа име-

ются свои достижения. Рассмотрим некоторые новые возможности АЭС анализа, основанные на последних разработках ВМК-«Оптоэлектроника» в области создания систем регистрации и обработки спектров, и проанализируем проблемы, связанные с их вводом в эксплуатацию в аналитических лабораториях производственных предприятий.

При фотографической регистрации спектров сложно было получить хорошую повторяемость результатов анализа из-за существенного влияния режимов химической обработки фотоэмульсии на ее характеристики, а также малой стабильности приборов для измерения почернений. В квантометрах даже незначительное температурное смещение спектра относительно выходных щелей влияет на регистрируемые ФЭУ сигналы. Кроме того, параметры ФЭУ зависят от стабильности высоковольтных источников питания и изменяются со временем. Только с созданием систем регистрации спектров на основе кремниевых фотодиодов разработчики спектральных приборов получили практически идеальный фотоприемник, регистрирующий излучение от вакуумного ультрафиолета до ближнего инфракрасного излучения. Так, анализатор многоканальный атомно-эмиссионных спектров (МАЭС), подробная информация, о котором содержится в этом же номере журнала [2], имеет динамический диапазон чувствительности, равный 10^4 , шаг структуры фотоприемников (12.5 мкм) хорошо согласуется с аппаратной функцией большинства спектрометров. Температурная стабилизация фотоприемников с помощью микрохолодильников Пельтье и герметизация корпуса всего фотоприемного блока позволила создать систему регистрации, сохраняющую свои параметры многие месяцы без изменений. Регистрация всего спектра за доли секунды позволяет отслеживать динамику изменения аналитического сигнала, а определение значения фона рядом с аналитическими линиями минимизирует погрешность измерения интенсивности спектральных линий. Опыт эксплуатации нескольких десятков анализаторов МАЭС при анализе чистых металлов в аффинажном производстве показали возможность работы по постоянным градуировочным графикам и без изменения градуировки по длине волны в течение длительного времени (года и больше).

При определении примесей в анализируемых пробах обычно приемлемы погрешности на уровне 10-30%, в то время как при определении основных и легирующих компонентов веществ не-

обходимы на порядок меньшие значения. Стабилизированные источники возбуждения спектров и термостатированные системы регистрации анализаторов МАЭС обеспечивают на практике повторяемость параллельных определений на уровне 1-3%. Такое качество определений реализовано при анализе лигатур на алюминиевой основе на Самарском металлургическом заводе; сплавов на алюминиевой и цинковой основе на Димитровградском автоагрегатном заводе; специальных высоколегированных сталей на Востокмашзаводе г. Усть-Каменогорск и на многих других металлургических предприятиях. Следует отметить, что помещения этих лабораторий имеют установки кондиционирования, серьезное внимание уделяется пробоподготовке и стабилизации параметров источников возбуждения спектров.

Однако более широкое использование современных возможностей АЭС анализа в аналитических лабораториях предприятий сдерживается инерционностью мышления аналитиков под влиянием стереотипов, сформировавшихся в эпоху фотопластинок и ФЭУ. На практике к основным ограничениям метода АЭС анализа следует отнести сегодня **несовершенство методик анализа и недостаточную квалификацию** аналитиков, особенно тех, которые много лет проработали на квантометрах - системах, «закрытых» для пользователя, когда аналитик не видит изображения спектра и не может установить причину результата анализа, не соответствующего ожидаемому.

Например, один из устоявшихся стереотипов в АЭС анализе - градуировочный график, построенный в координатах $\lg I_\lambda - \lg C$ (I_λ - интенсивность линии, C - концентрация элемента), имеет S-образный вид и только в средней части линеен, поэтому количественный результат анализа выдается только тогда, когда концентрация аналита не выходит за диапазон значений в имеющихся стандартных образцах (СО). Однако S-образный вид имеет характеристическая кривая фотоэмульсии, а не зависимость интенсивности аналитических линий от концентрации аналита. Следовательно, при применении полупроводниковых приемников излучения вид градуировочного графика будет иным.

Обычно градуировочные графики удовлетворительно описываются эмпирическим уравнением Ломакина-Шайбе:

$$I_\lambda = a \cdot C^b,$$

где «a и b – постоянные, значения которых могут

быть различными для разных спектральных линий, содержаний элементов, а также в зависимости от некоторых параметров метода анализа.

В области малых содержаний определяемых элементов "... постоянная b , как правило, равна единице, т.е. связь между регистрируемой интенсивностью линии и содержанием элемента в пробе оказывается линейной" [3]. Данное утверждение хорошо подтверждается практикой при анализе особо чистых веществ. Чем меньше атомов анализируемого элемента в объеме плазмы, тем меньше их излучение и меньше интенсивность аналитических линий элемента, т.е. в области малых значений аналита нет физических причин отклонения обсуждаемой зависимости от прямопропорциональной. Следовательно, при определении микропримесей следует пользоваться **линейным** графиком в координатах $\lg I - \lg C$ с углом наклона 45° и можно выдавать результат на продолжении этого графика, вплоть до предела обнаружения. Конечно, относительная погрешность определения растет при приближении к пределу обнаружения определяемого элемента, но в этом случае и требования к точности измерений менее жесткие, чем при определении больших концентраций. Практически по некоторым аналитическим линиям прямолинейный участок градуировочного графика имеет четыре порядка величины по концентрации [4].

При больших концентрациях аналита в пробе имеет место уменьшение наклона градуировочного графика из-за эффекта самопоглощения и, как следствие, уменьшается чувствительность и увеличивается погрешность определения. Использование градуировочных зависимостей, аппроксимированных полиномами второго и более высоких порядков, как правило, только создает иллюзию точности определения. Возможно, их использование оправдано при полуколичественном анализе геологических проб произвольного состава, когда область определения элемента простирается от следовых концентраций до десятков процентов или при решении специальных научно-исследовательских задач. При этом следует учесть, что для построения криволинейных графиков необходимо иметь значительно большее количество стандартных образцов, чем для построения линейных.

В то же время, при высоких концентрациях количество и интенсивность линий аналита в спектре растет и, как правило, есть возможность выбора в качестве аналитической менее интенсивной линии, свободной от самопоглощения. При необходимости измерения концентрации

элемента в большом диапазоне значений, следует подобрать несколько спектральных линий различной интенсивности с линейными градуировочными графиками, имеющими угловой коэффициент, близкий к **единице**. В этом случае результат следует выдавать по линии, градуировочный график для которой имеет угол наклона около 45° при измеренном значении интенсивности.

Градуировочные зависимости в области малых концентраций аналита часто имеют малый угол наклона из-за неучтенных загрязнений СО и подставных электродов или вследствие спектральных наложений. Для уменьшения вероятности появления грубых погрешностей, связанных со спектральными наложениями, следует использовать несколько аналитических линий элемента. Если такой возможности нет, а аналитическая линия накладывается на линию основы, то можно воспользоваться методикой, предложенной в работе [5], когда из суммарного аналитического сигнала вычитается значение, равное интенсивности интерферирующей линии. Это значение устанавливают с помощью контрольной линии мешающего элемента, гомологичной налагающейся, путем умножения ее интенсивности на эмпирически определяемый корректирующий коэффициент.

Наибольшая трудоемкость и максимальная относительная погрешность имеют место при изготовлении СО, которые содержат минимальную концентрацию аналитов. В то же время иногда их стараются использовать в качестве контрольных образцов для корректировки градуировочных графиков. Это, на мой взгляд, является грубой ошибкой, которая может приводить к необоснованным сдвигам градуировочных графиков, действительными причинами искажения которых являются недостаточная чистота применяемых электродов или загрязнения самих контрольных образцов.

В случаях, когда концентрация в СО с низкими содержаниями компонентов установлена ненадежно или образцы легко загрязняются при подготовке к анализу, возможно рекомендовать в методиках работу на продолжении линейного графика с исключением младших СО. Этот же прием дает хорошие результаты, когда реальная продукция чище по определяемому элементу, чем имеющийся в распоряжении стандартный образец с наименьшей концентрацией.

В качестве обоснования этой возможности привожу пример из практики. На рис. 1 представлено два варианта градуировочных графиков определения примеси железа в закиси-окиси ура-

на методом фракционной дистилляции с носителем, которые построены по одной и той же ли-

нии железа 259.9396 нм и по тем же спектрам, зарегистрированным на спектрографе СТЭ-1.

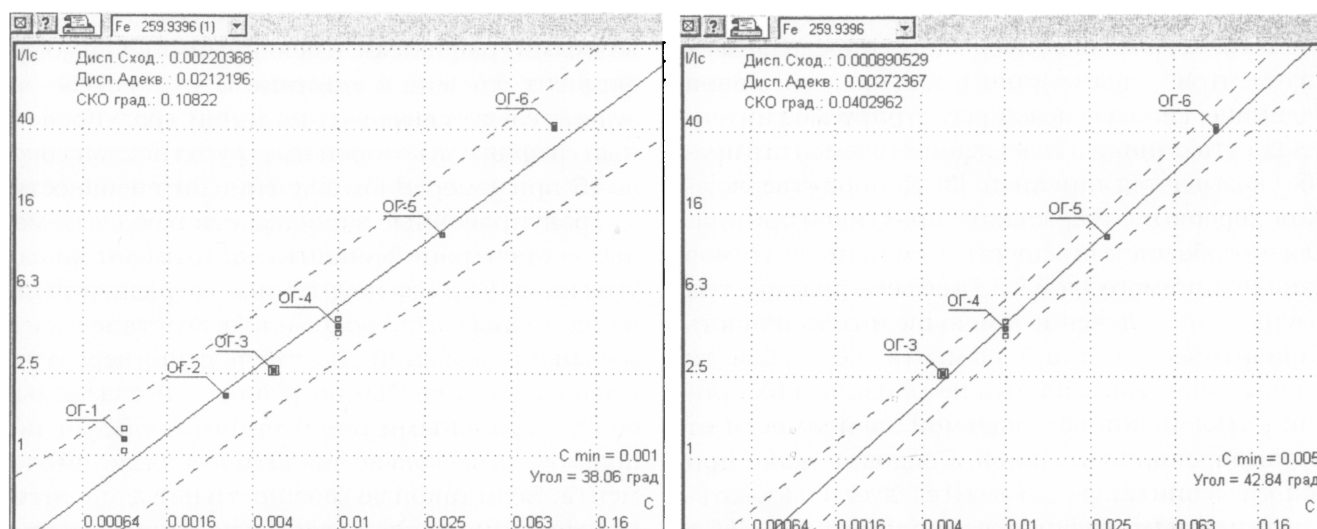


Рис.1. Градуировочные графики для определения железа по аналитической линии Fe 259.9396, построенные по СО ОГ-1 – ОГ-6 (а) и ОГ-3-ОГ-6 (б)

Отличаются они тем, что в построении второго графика не участвуют два СО с наименьшими концентрациями. СКО градуировки и дисперсия адекватности второго графика лучше, однако, руководствуясь существующей методикой, при концентрации железа в пробе ниже его содержания в ОГ-3 количественный результат анализа выдавать нельзя. При этом интенсивность аналитического сигнала в спектре ОГ-1 превышает соответствующее пределу обнаружения значение на порядок величины, о чем можно судить по контуру линии, приведенной на рис.2. Наш анализ показал, что существенное нарушение ли-

нейности градуировочной зависимости в первом варианте обусловлено загрязнением стандартных образцов ОГ-1 и ОГ-2 железом, поэтому "правильным" графиком является именно второй. Однако на предприятии применяют первый график, ежедневно возобновляют его, расходуя графитовые электроды и дефицитные СО, и утверждают, что они не могут пользоваться методом постоянного графика, так как его наклон меняется со временем. И это типичный случай при определении широко распространенных элементов, таких, как Al, Si, B, Mg, Ca и др.

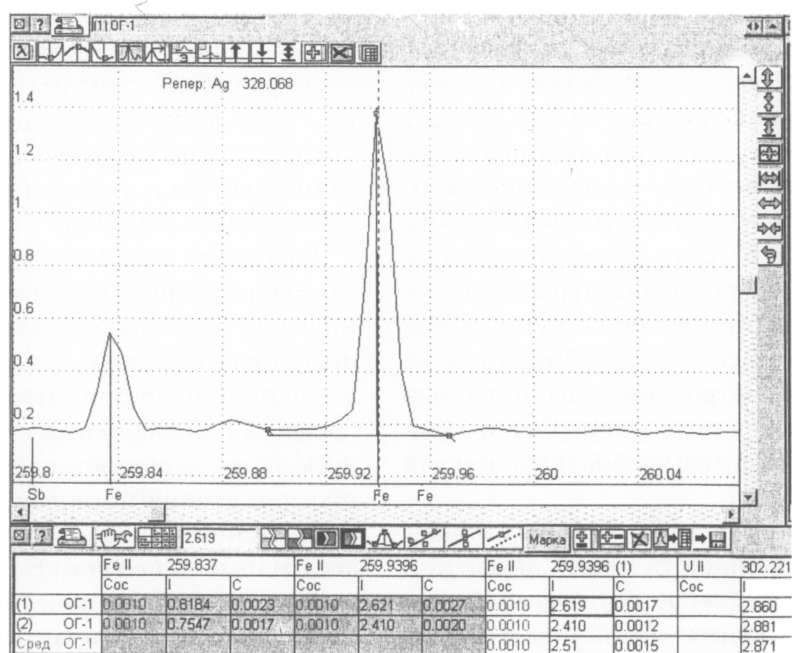


Рис.2. Вид аналитической линии Fe 259.9396 в спектре стандартного образца ОГ-1

Погрешность определения вблизи предела обнаружения имеет несимметричный характер распределения из-за загрязнений пробы и спектральных наложений, при этом к реальной концентрации аналита в пробе добавляется значение, пропорциональное мешающему сигналу. Следовательно, возможно завышение результата измерения вблизи нижней границы определяемых концентраций и признание чистой продукции бракованной. В таком случае необходимо предусматривать повторный анализ с более тщательным его проведением. Для уменьшения погрешности определения примесей в порошковых пробах методом испарения из графитовых электродов хорошие результаты дает на практике предварительный обжиг электродов в прерывистой дуге постоянного тока или дуге переменного тока силой 10 - 15 А в течение 10 - 15 с.

Аналитикам на многих предприятиях, наряду с решением рутинных задач, приходится заниматься разработкой новых методик и оперативным определением качественного состава материалов, что требует хорошего знания возможностей методов анализа веществ и, часто, принятия нестандартных решений. Сегодня объем информации, идущий со спектрального прибора, увеличился многократно, расширились возможности программного обеспечения по обработке спектров, но для получения достоверных результатов нужны квалифицированные специалисты. Вот несколько примеров подобного рода.

Современные компьютеризованные спектроаналитические комплексы выдают результат непосредственно после регистрации спектра, поэтому по полученным значениям можно сразу делать выводы о ходе анализа. Однако часто на практике приходится наблюдать, когда лаборант, получив спектры всех исследуемых проб или СО (как это принято при работе с фотопластинками), вдруг обнаруживает, что нарушены условия выполнения анализа (закрыта входная щель, установлена другая промежуточная диафрагма, сдвинута осветительная система и т.д.), хотя эту информацию система выдала ему уже после экспонирования первого спектра.

Еще один стереотип, перешедший из "эпохи фотопластинок", это применение в качестве линии сравнения значения фона вблизи аналитической линией. При использовании фотодиодной регистрации спектра значение фона определяется, как правило, рядом с анализируемой линией и вычитается из измеренной интенсивности, т.е. аналитик уже имеет «чистый» сигнал, пропорциональный концентрации аналита. В качестве

линий сравнения следует выбирать линии элемента-основы или специально введенного в пробу элемента сравнения. При стабильных источниках возбуждения спектров хорошие результаты получают и при использовании абсолютных значений интенсивности, так как параметры системы регистрации с анализатором МАЭС от времени практически не зависят.

Таким образом, разработчикам новых методик и аналитикам-практикам, пересевшим в другую «машину», следует принимать во внимание, что «управление» ею имеет свои особенности и отличия. Однако многие руководители считают, что с современными компьютеризованными приборами могут работать аналитики без специальной подготовки. Это ошибочное мнение: компьютер расширяет возможности по управлению прибором и по обработке результатов анализа, но в то же время увеличиваются вероятности получения ошибочных результатов. Поэтому необходимо готовить молодых специалистов в учебных заведениях и заниматься повышением квалификации сотрудников аналитических лабораторий. Как положительный пример по подготовке аналитиков, могу отметить кафедру физико-химических методов анализа Уральского государственного технического университета - УПИ, где наряду с обучением студентов проводят курсы повышения квалификации для специалистов аналитических лабораторий страны. Посильный вклад в повышение уровня знаний аналитиков вносит и наша фирма, ежегодно организуя встречи пользователей анализаторов МАЭС в Новосибирске. Также, изыскав внутренние резервы, мы установили анализаторы МАЭС для обучения студентов в шести университетах России и в Одесском Национальном университете Украины.

Новые возможности источников возбуждения спектров бесполезны на предприятии, если не разработаны к ним соответствующие руководства и методики. Например, двухструйный дуговой плазмотрон и источник плазмы с СВЧ генератором - ХРОМОТРОН имеют уникальные характеристики, а используются пока только в исследовательских лабораториях. Для более широкого применения новых достижений в заводских условиях необходимо повысить надежность приборов и поддержать их эффективными методиками, которые могут создавать только специалисты высокой квалификации. Во времена СССР разработкой методик занимались отраслевые НИИ соответствующего профиля. В настоящее время те институты, что остались «на плаву», мало на что способны. В этой ситуации на пред-

приятнях следует иметь аналитиков-методистов, которые бы, хорошо понимая производственные задачи, совершенствовали методики анализа, теснее взаимодействовали с учебными и академическими институтами, были в курсе новых разработок и руководили производственной практикой студентов. В тесном контакте со специалистами

институтов можно ускорить ввод в действие новых приборов с максимальной эффективностью.

Возможности эмиссионных спектральных методов анализа не исчерпаны. Видны перспективы использования их на новом уровне для анализа молекулярных спектров, сцинтилляционного и изотопного анализов и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шелпакова И.Р. Многоэлементные твердотельные детекторы и их использование в Атомно-эмиссионном спектральном анализе (обзор) / И.Р.Шелпакова, В.Г.Гаранин, В.А. Лабусов // Завод. лаб. 1999. Т.65, № 10. С.3-16.
2. Лабусов В.А. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров / В.А.Лабусов, В.И. Попов, А.В.Бехтерев и др. // Аналитика и контроль. 2005. Т.9, № 2. С.110-115.
3. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И. Зильберштейна. Л.: Химия, 1971. С.8.
4. Василенко Л.И. Применение многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров МАЭС на предприятиях цветной металлургии восточного Казахстана / Л.И.Василенко, Н.Г.Пелевина // Аналитика и контроль. 2005. Т.9, №2. С.203-207.
5. Рякина Е. В. Применение МАЭС для проведения анализа чугуна ванадиевого / Е.В.Рякина, В.М.Ковальчук // Аналитика и контроль. 2005. Т.9, №2. С.166-169.

* * * * *

ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY POTENTIALITIES DEVELOPMENT AND EXISTING LIMITATIONS A.N.Putmakov

The recent progress in production of semi-conductor optical receiver and microelectronics enables us to expand the capability of emission spectral analysis, which approximates the analysis to the absolute method of substance make-up. However, there are some subjective limitations that prevent today's manufacturers from using atomic-spectral analysis (in full) in mass. In this article there is an opinion of development-engineer about that problem. He specializes in modernization of spectral equipment in Russian and neighboring countries plants.
